

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-184482

(43)Date of publication of application : 05.07.1994

(51)Int.Cl. C09D 11/00  
C09D 5/00  
C09D 11/10  
G02B 5/20

(21)Application number : 03-178763

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 24.06.1991

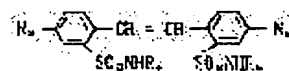
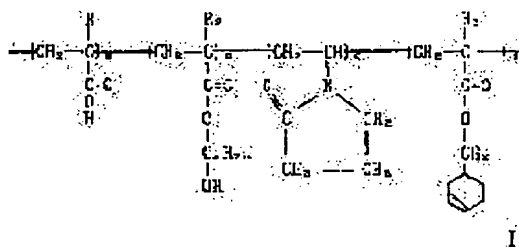
(72)Inventor : KOBAYASHI KATSUHIKO  
KAWABATA HIROSHI  
SATO HIROYUKI  
FUKUMURA TAKANORI  
NAGAIE TETSUYA

## (54) INK FOR COLOR FILTER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject ink excellent in heat resistance, having high color purity and high reliability and useful for color liquid crystal display elements, etc., by dispersing a coloring pigment into a photosensitive resin obtained by dissolving an N-vinylpyrrolidone-based copolymer and a diazide compound in a solvent.

CONSTITUTION: (C) A coloring pigment is dispersed in a photosensitive resin composition obtained by dissolving (A) a polymer consisting of units expressed by formula I [R1 to R3 are H, CH3 or C2H5; (m) is integer of 1-4; (a) is 0.05-0.3; (b) is 0.05-0.3; (c) is 0.3-0.7; (d) is 0.1-0.3] and (B) a diazide compound, etc., of formula II [R4 and R5 are the formula C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>OH ((n) is 1-4) or the formula C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>OC<sub>1</sub>H<sub>21</sub>OH ((l) is 1-4)], etc., in a solvent to provide the objective ink for color filters excellent in heat resistance and color purity.



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 1 8 4 4 8 2

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 7 月 5 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09D 11/00	PTE	7415-4J		
5/00	PNV	6904-4J		
11/10	PTS	7415-4J		
G02B 5/20	101	8507-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平 3 - 1 7 8 7 6 3	(71) 出願人	0 0 0 0 2 0 7 1 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 6 番 3 2 号
(22) 出願日	平成 3 年 (1991) 6 月 2 4 日	(72) 発明者	小林 加津彦 神奈川県横浜市金沢区乙舩町 1 0 番 2 号
		(72) 発明者	川端 洋 神奈川県横浜市金沢区乙舩町 1 0 番 1 号
		(72) 発明者	佐藤 弘幸 熊本県水俣市築地 6 番 1 号
		(72) 発明者	福村 隆徳 熊本県水俣市陣内 2 丁目 1 1 番 1 号
		(72) 発明者	永家 鉄哉 熊本県水俣市陣内 2 丁目 9 番 1 8 号
		(74) 代理人	弁理士 野中 克彦

(54) 【発明の名称】 カラーフィルター用インキ

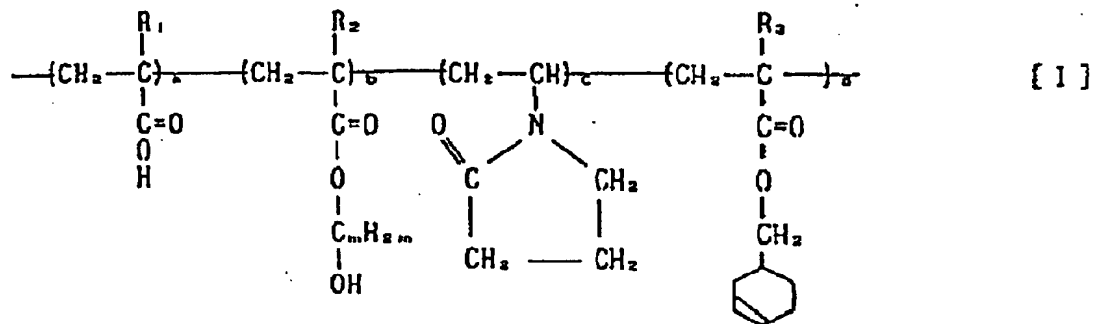
(57) 【要約】

【目的】 感光性樹脂組成物に顔料を分散せしめたカラーフィルターを用いる公知のカラーフィルター形成法では、樹脂の耐熱性が不十分のため加熱により着色して色純度に変化するという問題点がある。本発明では特定の

感光性樹脂組成物を用いることにより、上記欠点の解消されたカラーフィルター用インキを提供する。

【構成】 A. 一般式 [1]

【化 1】



(式中 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> は H, CH<sub>3</sub>, または C, H, を、m は 1 ~ 4 の整数を a は 0.05 ~ 0.5, b は 0.05 ~ 0.4, c は 0.05 ~ 0.5, d は 0.1 ~ 0.3 なる範囲の値を夫々表す) で示される構成単位からなるポリマーと

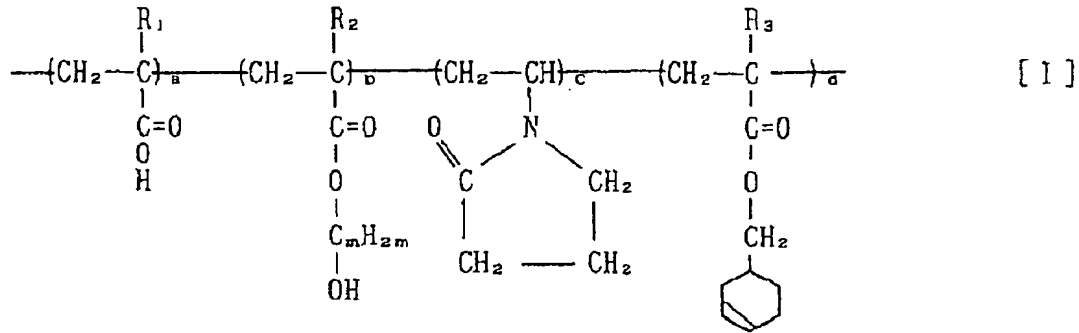
B. ジアジド化合物を溶媒に溶解させてなる感光性樹脂組成物に

C. 着色顔料を分散せしめてなるカラーフィルター用インキ。

## 【特許請求の範囲】

## 【化 1】

## 【請求項 1】 A. 一般式 [ I ]



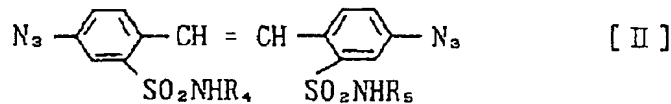
(式中  $R_1$  ,  $R_2$  ,  $R_3$  は  $H$  ,  $CH_3$  , または  $C_6H_5$  を表わし、 $m$  は 1 ~ 4 の整数を表わし、 $a$  は 0.05 ~ 0.3 ,  $b$  は 0.05 ~ 0.3 ,  $c$  は 0.3 ~ 0.7 ,  $d$  は 0.1 ~ 0.3 なる範囲の値を表わす) で示される構成単位からなるポリマーと、

B. ジアジド化合物を溶媒に溶解させてなる感光性樹脂組成物に、

C. 着色顔料を分散せしめてなることを特徴とするカラーフィルター用インキ。

【請求項 2】 B 成分のジアジド化合物が一般式 [ II ] で表わされることを特徴とする請求項 (1) に記載のカラーフィルター用インキ

## 【化 2】



(式中  $R_4$  ,  $R_5$  は  $H$  ,  $n$  が 1 ~ 4 の整数である  $C_6H_5$  ,  $OH$  , または  $C_6H_4$  ,  $OC_6H_4$  ,  $OH$  を表わす。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はカラー液晶表示素子、カラー固体撮像素子などにおいて用いられるカラーフィルターを製造するためのカラーフィルター用インキに関する。 30

## 【0002】

【従来の技術とその問題点】 カラーフィルターの形成材料としては、従来重クロム酸アンモニウム、重クロム酸カリウム等の 6 価クロム化合物を光架橋剤としてゼラチン、グルーなどの天然高分子からなる感光性組成物が広く用いられている。このような感光性組成物をガラスまたは固体撮像素子等の基板上にスピンコート法で塗布する。次いでストライプ状またはモザイク状のパターンを介して紫外線で露光し、現像することにより無色の透明パターンを基板上に形成する。この無色の透明パターンを染料を含有する染色溶液に浸漬して染色する。次に染料をタンニン酸等で固着化するか、ないしは、染色パターン上に樹脂等で保護膜を形成することによって混色を防止する。以上の工程を一色毎に繰り返すことにより、目的とするカラーフィルターを製造することが一般に行われている。上記のカラーフィルター形成法は色純度が良好で、解像度もすぐれたカラーフィルターを与える 40

が、一方、工程が複雑である、染料を用いているので耐熱性、耐候性に問題があるなどの欠点も有する。これらの欠点を改良すべく、感光性樹脂組成物に顔料を分散せしめたカラーフィルターを用いるカラーフィルター形成法が開示されている (特開昭 60 - 129738 , 60 - 129739 , 特開平 1 - 152449) 。

## 【0003】

【発明が解決しようとする問題点】 これらのカラーフィルター形成法では、染色工程および混色を防ぐ工程が省かれて、工程は簡素化されている。しかし樹脂そのものの耐熱性が十分でなく加熱によって着色して、色純度が変化するという問題点がある。本発明者等は、上述の問題を解決すべく鋭意研究を行った。その結果後述式

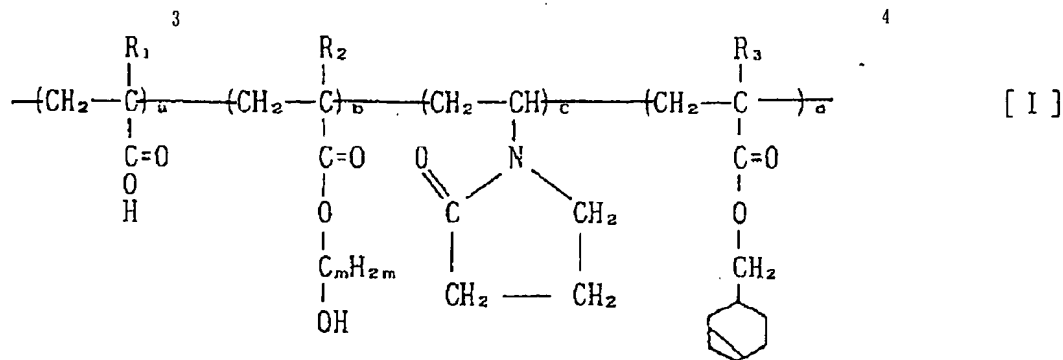
【二】の構成単位からなるポリマーとジアジド化合物の溶媒溶液としてなる感光性樹脂組成物を用いるときは上述の問題点が解消されることを知見し、この知見に基づいて本発明を完成した。以上の記述から明らかなように、本発明の目的は、上記問題点の解消されたカラーフィルター用インキを提供することである。

## 【0004】

【問題点を解決するための手段】 本発明は、下記 (1) ならびに (2) の構成を有する。

## (1) A. 一般式 [ I ]

## 【化 3】



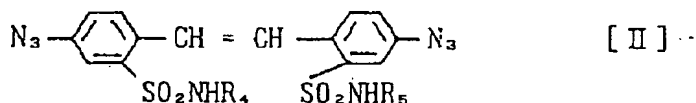
(式中  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  は  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  または  $\text{C}_2\text{H}_5$  を表わし、 $m$  は 1~4 の整数を表わし、 $a$  は 0.05~0.3,  $b$  は 0.05~0.3,  $c$  は 0.3~0.7,  $d$  は 0.1~0.3 なる範囲の値を表わす) で示される構成単位からなるポリマーと、

B. ジアジド化合物を溶媒に溶解させてなる感光性樹脂組成物に、

C. 着色顔料を分散せしめてなることを特徴とするカラーフィルター用インキ。

(2) B 成分のジアジド化合物が一般式 [II] で表わされることを特徴とする請求項 (1) に記載のカラーフィルター用インキ。

【化 4】



(式中  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  は  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  または  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$  を表わす。)

【0005】本発明の構成と効果につき以下に詳述する。本発明で用いられる組成物の A 成分である一般式 [I] で表わされるポリマーは、4 種類の構成単位からなっており、それぞれの構成単位が、顔料分散型カラーフィルター材料に要求される諸性能を満足するために必要である。即ち、

(1) 顔料の分散性が良好で、十分な色濃度を示し、かつ光の透過率が良いこと。

(2) 空気中での露光で十分な感度が得られること。

(3) ブラックマトリックスに用いられるクロム膜、およびガラス基板に対し、接着力が十分であること。

(4) 水又はアルカリ水溶液で容易に現像出来ることである。

【0006】カルボキシル基を含む構成成分は水性溶媒で現像するために必要であり、ポリマー中に占める割合は 5~30 モル% が好ましく、特に 10~20 モル% が好ましい。5 モル% 未満では現像時、未露光部分が残存し易く、30 モル% を越えると露光部分に膜厚の減少、および穴が開くなどの欠点が生じる。

【0007】ヒドロキシル基を含む構成単位は、ガラス基板に対する接着性を高める機能を有しており、ポリマー中に占める割合は 5~30 モル% が好ましく、特に 5~20 モル% が好ましい。5 モル% 未満では現像時露光部分がガラス基板から剥離し易く、30 モル% を越えると顔料の分散性が低下して、カラーフィルター膜に濁りが生じて好ましくない。

【0008】ピロリドン環を含む構成単位は、主として

ブラックマトリックスに使用されるクロム膜に対する接着性と顔料の分散性を高める役割をになっている。ポリマー中に占める割合は 30~70 モル% が好ましく、特に 40~70 モル% が好ましい。30 モル% 未満では、顔料の分散性が十分ではなく、カラーフィルター膜の表面平滑性および光透過性がそれぞれ低下する。70 モル% を越えると、膜がもろくなり、ガラス基板から剥離し易くなる。

【0009】シクロヘキセン構造を含む構成単位は、空気中での露光で高い感度を得るために必要である。ポリマー中に占める割合は 10~30 モル% が好ましい。10 モル% 未満では感度が十分ではなく、30 モル% を越えるとポリマーの水溶性に対する溶解性が急激に減少し、現像時に未露光部分の除去が不十分になり易い。

【0010】かくの如く、各構成単位はカラーフィルター用インキが備えるべき性能を満足するために必須であり、最適組成比も範囲が限定されている。上記のポリマーは各構成単位に対応する不飽和二重結合を有する化合物を、ラジカル重合等の方法で共重合することにより容易に得られる。

【0011】本発明で用いられる組成物の B 成分であるジアジド化合物としては例えば次のものが挙げられる。すなわち、4,4'-ジアジドカルコン、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸ソーダ、4,4'-ジアジドジフェニルメタンおよび 2,6-ビス(4'-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ビス(ヒドロキシプロピルスルホンアミド)などの 4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ビス(スルホンアミド)類などである。高感度で露光後も可視領域の透過性

が良い4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ビス(スルホンアミド)類が最も好ましく用いられる。これらジアジド化合物の使用量はA成分であるポリマー100部に対して0.1~20部が好ましく、特に0.5~10部が好ましい。0.1部未満では感度が不十分であり、20部を越えると、ジアジド化合物が析出するなどの問題が生じる。

【0012】本発明で用いられる組成物のC成分である着色顔料としては、有機顔料、無機顔料共に用いられるが、ポリマーとの親和性が良好であることから有機顔料が好ましく用いられる。顔料は、顔料そのものをポリマーに分散しても良いし、アクリル系樹脂、マレイン酸系樹脂、エチルセルロース系樹脂などに顔料を微分散させたいわゆる加工顔料をポリマーに分散してもよい。赤の顔料としては、ベリレン系のC. I. ピグメントレッド178、アントラキノン系のC. I. ピグメントレッド177などが、単独またはアゾ系のC. I. ピグメントイエロー83などと共に用いられる。緑の顔料としては、ハロゲン化フタロシアニン系のC. I. ピグメントグリーン36、C. I. ピグメントグリーン7などが、単独またはアゾ系のC. I. ピグメントイエロー83などと共に用いられる。青の顔料としては、フタロシアニン系のC. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16などが、単独またはジオキサジンのC. I. ピグメントバイオレット23などと共に用いられる。更にブラックマトリックス用の顔料としては、カーボンのC. I. ピグメントブラック7が単独または他の顔料と混合して用いられる。ポリマーに対する顔料の使用量は、ポリマー100部に対し顔料5~100部が好ましく、特に10~50部が好ましく用いられる。

【0013】上記A、B、C各成分を溶解分散させる溶媒としては、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコール類およびメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエステル類が好ましく用いられるが、アジド化合物の良溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミドなども、上記アルコール類、エステル類と混合して好ましく用いられる。

#### 赤色顔料インキ

ポリマー	17 g
2,6-ジ(4-アジドベンザル)-4メチルシクロヘキサノン	0.5 g
Cromophial Red A3B (チバガイギー社、商品名)	5 g
Seikafast Yellow 2700 (大日精化社、商品名)	0.5 g
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	90 ml
N-メチル-2-ピロリドン	10 ml

#### 緑色インキ

ポリマー	17 g
4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ビス(ヒドロキシプロピルスルホンアミド)	0.8 g

【0014】本発明によるカラーフィルター用インキは、まずA、B各成分を溶媒に溶解して感光性組成物を調製し、次いで顔料を混合し、ボールミル等で分散して調製する方法が好ましいが、この調製法に限定されるわけではない。得られたカラーフィルター用インキをスピンコーター、ロールコーターなどを用いて、ガラス基板、或いは半導体基板に塗布し、加熱して溶媒を蒸散させ、ストライプ状またはモザイク状マスクを介して紫外線を照射後テトラメチルアンモニウム水溶液、炭酸ソーダ水溶液などのアルカリ水に浸漬し、流水で洗浄すると、未露光部のみが溶解し、所望の着色パターンを得ることが出来る。上記工程を繰り返すことによって、赤、緑、青の画素とブラックマトリックスからなるカラーフィルターを基板上に作成することができる。

【0015】着色顔料は、紫外光照射によってシクロヘキセン環の不飽和二重結合およびピロリドン環の活性水素がアジド化合物と反応して形成される網目構造に保持されて、カラーフィルター作成の工程中溶出することはない。

【0016】本発明によるカラーフィルター用インキは、カラーフィルター形成工程を簡易化すると同時に、従来のカラーフィルター形成材料を用いたカラーフィルターにくらべ、優れた耐熱性、耐光性のカラーフィルターを形成することが出来る。以下実施例によって本発明を詳述するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

#### 【0017】実施例1

(3-シクロヘキセニル)メチル=メタクリラート16 g, N-ビニル-2-ピロリドン48 g, 2-ヒドロキシエチル=メタクリラート16 g, メタクリル酸16 g, 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3 g, トタノール288 gを攪拌機付きフラスコに入れ65℃で6時間攪拌しながら加熱した。反応液を酢酸エチル400 gとシクロヘキサン400 gの混合液に投入し、析出した沈殿を減圧乾燥してポリスチレン換算平均分子量110000の57 gのポリマーを得た。ボールミルを用いて次の組成のカラーフィルター用インキを調製し、濾過径1 μmのメンブランフィルターを通して濾過した。

#### 【0018】

7	8
Cyanine Green S537-2y (大日精化社、商品名)	6 g
Seikafast Yellow 2700 (大日精化社、商品名)	6 g
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	9 0 m l
N-メチル-2-ピロリドン	1 0 m l
青色インキ	
ポリマー	1 7 g
4-4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ビス (ヒドロキシ プロピルスルホンアミド)	0 . 8 g
Chromofine Blue 4920 (大日精化社、商品名)	5 g
Chromofine Violet RE (大日精化社、商品名)	0 . 4 g
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	9 0 m l
N-メチル-2-ピロリドン	1 0 m l
黒色顔料インキ	
ポリマー	1 7 g
2,6-ジ (4-アジドベンザル) -4メチルシクロヘキサノン	0 . 5 g
Denka Black (電気化学社、商品名)	6 g
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	9 0 m l
N-メチル-2-ピロリドン	1 0 m l

【 0 0 1 9 】これらの着色インキを夫々別のガラス基板  
或いはクロム基板にスピンコーターを用いて回転数 1 2 2 0  
0 0 r p m で塗布し、1 4 0 ° C 1 0 分間熱処理後、ウシ  
オ社製 U I - 5 0 1 C 超高压水銀燈でストライプパター  
ンのマスクを介して空气中で露光した。露光後 0 . 0 5  
% の炭酸ソーダ水溶液に 2 分間浸漬、次いで流水で 1 5  
秒間洗浄して未露光部分を除去した。更に 2 0 0 ° C 1 0  
分間加熱した。露光量を変えて上記操作を行い、各色に  
ついて現像後の膜圧が一定になる露光量を求めた。(但  
し黒色インキのみは露光後 8 5 ° C で 5 分間熱処理を行っ  
た。)更にマスクを介さずに露光し、2 0 0 ° C 加熱後ゴ  
バン目試験で基板に対する接着性を調べた。表 1 に結果  
を示した。

【 0 0 2 0 】実施例 2 ~ 実施例 4  
実施例 1 中の 4 成分の組成比を変える以外は全て実施例  
1 と同様に実験を行った。

【 0 0 2 1 】比較例 1 ~ 比較例 8

成分組成比、成分数を変える以外は全て実施例 1 と同様  
に実験を行った。表 1 に結果を示した。

【 0 0 2 2 】比較例 9  
メタクリル酸メチル-メタクリル酸コポリマー (重量比  
7 : 3) 1 . 0 g , トリメチロールプロパントリアクリ  
レート 0 . 3 g , 2,4,6-トリス (トリクロロメチル) ト  
リアジン 0 . 0 1 2 g , メチルセロソルグ 9 m l , N-メ  
チル-2-ピロリドン 1 m l を混合、溶解し、光硬化性樹  
脂組成物とした。これに実施例 1 で用いた顔料を混合  
し、赤、緑、青三色のカラーフィルター用インキを調整  
した。このカラーフィルター用インキをガラス基板上に  
9 0 0 r p m で回転塗布し、8 5 ° C で 1 0 分間加熱後、  
露光現像し、飽和膜厚時の露光量 (感度) を測定した。  
表 1 に結果を示した。更に実施例 1 と同様の剥離試験も  
行った。

【 0 0 2 3 】

【表 1】

		組 成 比				顔料分散性	感度 (mj/cm <sup>2</sup> )	接 着 性	
		a	b	c	d			ガラス	クロム
実 施 例	1	0.1	0.1	0.6	0.2	良 好	100	良 好	良 好
	2	0.2	0.2	0.5	0.1	〃	200	〃	〃
	3	0.1	0.2	0.5	0.2	〃	200	〃	〃
	4	0.2	0.1	0.45	0.25	〃	80	〃	〃
比 較 例	1	0.05	0.1	0.5	0.3	〃	現像出来ず	〃	〃
	2	0.2	0.3	0.3	0.2	不 良	150	〃	〃
	3	0	0.3	0.5	0.2	良 好	現像出来ず	〃	〃
	4	0.2	0	0.6	0.2	〃	100	不 良	〃
	5	0.25	0.45	0	0.3	不 良	80	良 好	不 良
	6	0.2	0.2	0.6	0	良 好	450	〃	良 好
	7	0.2	0.3	0.1	0.4	不 良	現像出来ず	〃	〃
	8	0.15	0.05	0.6	0.2	良 好	100	やや悪い	〃
	9					〃	600	良 好	〃

## 【0024】実施例5

実施例1で得たポリマーを用いて次の感光性組成物を調

ポリマー	17g
4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ビス[N-(3-オキサー -7ヒドロキシヘプチル) スルホンアミド]	1.0g
ジエチレングリコールモノエーテル	90ml
N-メチル-2-ピロリドン	10ml

顔料を添加せずに実施例1と同様の条件でパターンを形成した後、200℃10分間熱処理した。膜厚は1.2μmであった。更に220℃1時間熱処理して、400nm～800nmのスペクトルを測定した。

## 【0025】比較例10

メタノール20mlに1-メチル-4-(p-ホルミルスチリル)ピリジニウムメト硫酸塩0.5gと85%リン酸1.0gを溶解し、これに88%けん化PVA5gを加えた。分散液を暗所で20時間攪拌してから、PVA粉末を濾過して集め、メタノールで洗浄し乾燥した。得られたポリマー1gを純水10gに溶解し、2000rpmで回転塗布した。80℃で20分間熱処理後200mj/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した。純水で現像後140℃30分間熱処理した。熱処理後の膜厚は1.1μmであった。更に180℃1時間熱処理をして400nm～800nmのスペクトルを測定した。図3に実施例5と比較例10の熱処理後の分光スペクトルを示した。本発明に用いられているポリマーが220℃1時間熱処理しても400nm以上の波長領域で透過率が95%以上を示しているのに対し、比較例10のポリマーは180℃1時間の熱処理で着色し、400nm～600nmの透過

整した。

率が減少している。

## 【0026】比較例11

平均重量分子量100000のゼラチンを用いて以下の組成の感光性組成物を調整した。

ゼラチン	20g
重クロム酸アンモニウム	4g
純水	90g
メタノール	10g

シランカップリング剤で処理したガラス基板にスピナーで回転塗布し、70℃5分熱処理後、露光量150mj/cm<sup>2</sup>で露光した。温水で現像後、80℃で5分間熱処理した。染料として(日本化薬製の)赤24P、緑1P、青5Pを使用して酢酸1%を添加した染浴で65℃15分間染色した。その後、タンニン酸および吐酒石の各1%水溶液で70℃、3分間染料の固定処理を行った。実施例1と比較例11の着色パターンを220℃1時間加熱した。表2に加熱前と加熱後の色変化をLabによるΔEとして示した。

## 【0027】

## 【表2】

	赤	緑	青
実施例 1	0. 8	0. 3	0. 4
比較例 2	6. 2	4. 5	8 1. 2

【 0 0 2 8 】 本発明品が従来品と比較して耐熱性が明らかに優れていることを示す。

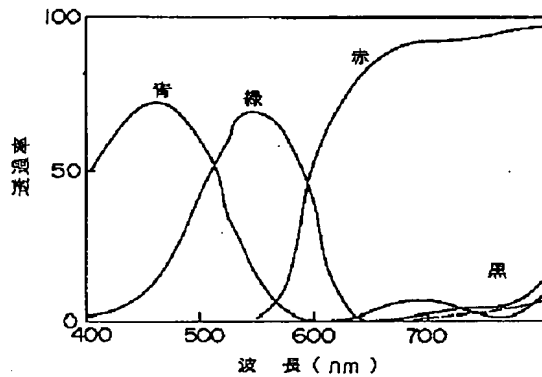
【 発明の効果 】 本発明によるカラーフィルター用インキを用いれば、色純度が高く、信頼性の高いカラーフィルターを簡易な工程で作成することが出来る。

【 図面の簡単な説明 】

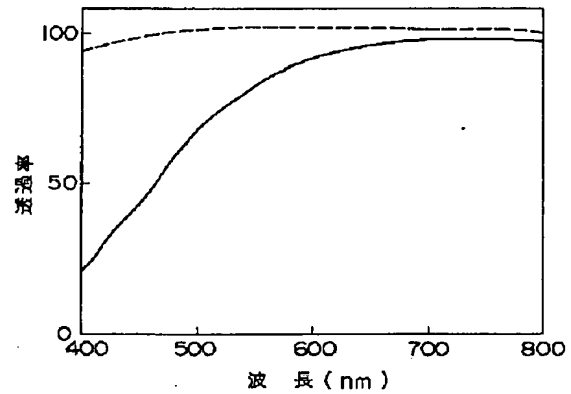
図 1 はカラーフィルターの形成工程である。( a ) は本

発明のカラーフィルター用インキを用いた形成法であり、( b ) は従来法である。図 2 は実施例 1 で形成した着色画像の分光スペクトルである。図 3 は実施例 5 と比較例 1 0 の熱処理後の分光スペクトルである。点線は実施例 5 を、実線は比較例 1 0 を示す。図 4 は実施例 1 で合成したポリマーの赤外線吸収スペクトルである。

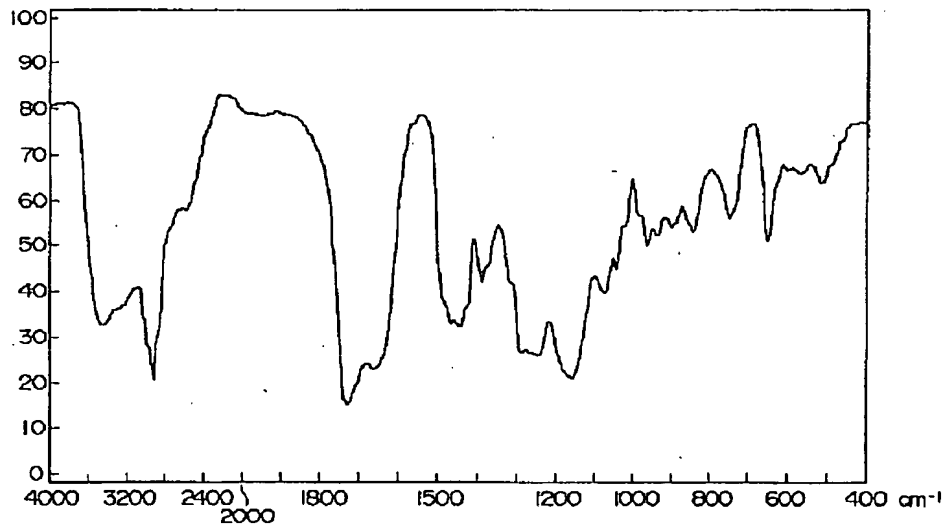
【 図 2 】



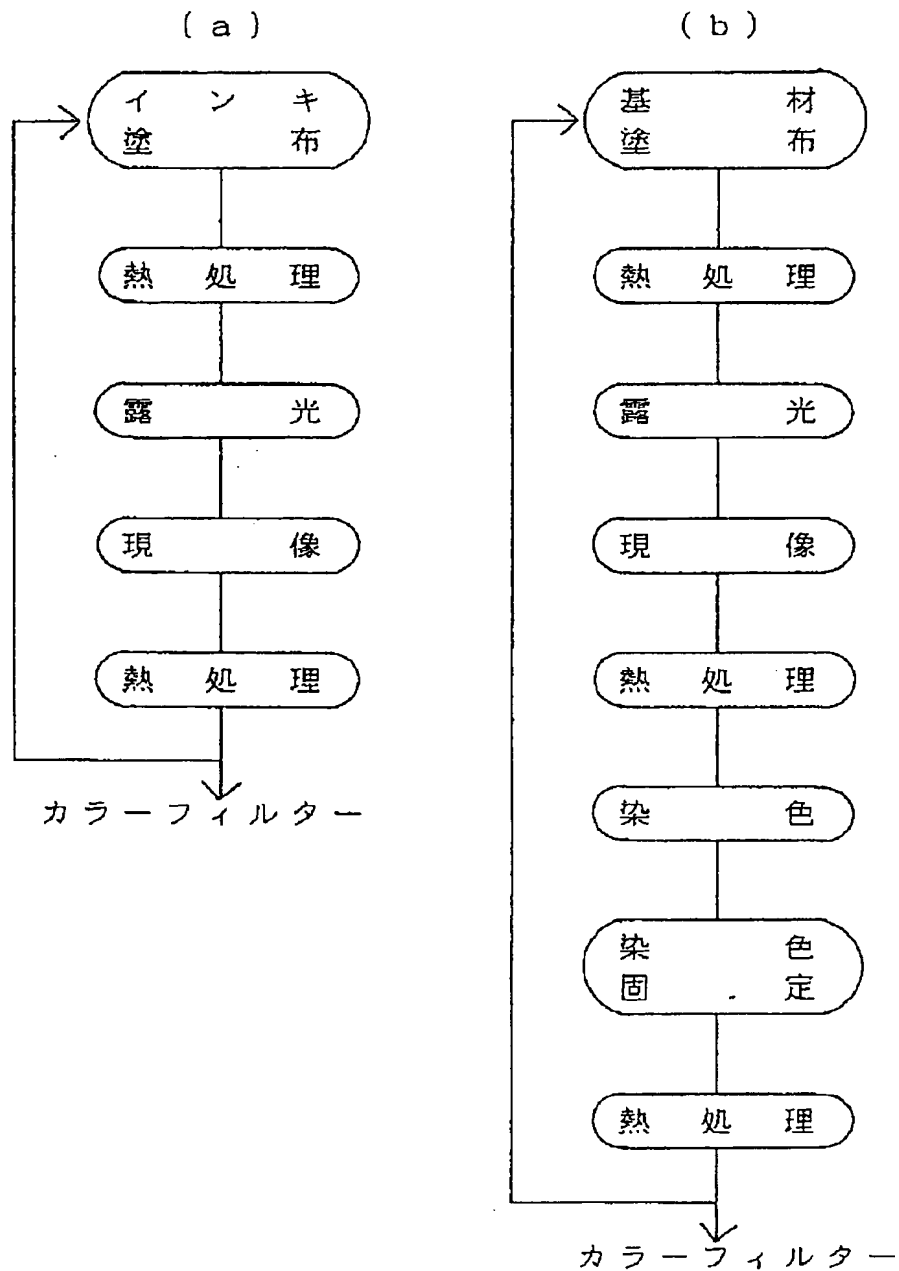
【 図 3 】



【 図 4 】



【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成 3 年 7 月 3 0 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 1】 A. 一般式 [ I ]

【化 1】 (式中  $R_1$  ,  $R_2$  ,  $R_3$  は H, CH, または, C, H, を表わし、 $m$  は 1 ~ 4 の整数を表わし、 $a$  は 0.05 ~ 0.5,  $b$  は 0.05 ~ 0.4,  $c$  は 0.0

5 ~ 0. 5, d は 0. 1 ~ 0. 3 なる範囲の値を表わす) で示される構成単位からなるポリマーと、  
 B. ジアジド化合物を溶媒に溶解させてなる感光性樹脂組成物に、  
 C. 着色顔料を分散せしめてなることを特徴とするカラーフィルター用インキ。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 4

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 0 4】

【問題点を解決するための手段】本発明は、下記 (1) ならびに (2) の構成を有する。

(1) A. 一般式 [I]

【化 3】(式中  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  は H, CH<sub>3</sub>, または, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> を表わし, m は 1 ~ 4 の整数を表わし, a は 0. 0 5 ~ 0. 5, b は 0. 0 5 ~ 0. 4, c は 0. 0 5 ~ 0. 5, d は 0. 1 ~ 0. 3 なる範囲の値を表わす) で示される構成単位からなるポリマーと、

B. ジアジド化合物を溶媒に溶解させてなる感光性樹脂組成物に、

C. 着色顔料を分散せしめてなることを特徴とするカラーフィルター用インキ。

(2) B 成分のジアジド化合物が一般式 [II] で表わされることを特徴とする請求項 (1) に記載のカラーフィルター用インキ。

【化 4】(式中  $R_1$ ,  $R_2$  は 1, n が 1 ~ 4 である C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, OH, または C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>C(OH) を表わす。)

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 6

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 0 6】 カルボキシル基を含む構成成分は水性溶媒で現像するために必要であり、ポリマー中に占める割

合は 5 ~ 5 0 モル % が好ましく、特に 1 0 ~ 4 0 モル % が好ましい。5 モル % 未満では現像時、未露光部分が残存し易く、5 0 モル % を越えると露光部分に膜厚の減少、および穴が開くなどの欠点が生じる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 7

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 0 7】 ヒドロキシル基を含む構成単位は、ガラス基板に対する接着性を高める機能を有しており、ポリマー中に占める割合は 5 ~ 4 0 モル % が好ましく、特に 1 0 ~ 3 0 モル % が好ましい。5 モル % 未満では現像時露光部分がガラス基板から剥離し易く、4 0 モル % を越えると顔料の分散性が低下して、カラーフィルター膜に濁りが生じて好ましくない。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 8

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 0 8】 ピロリドン環を含む構成単位は、主としてブラックマトリックスに使用されるクロム膜に対する接着性と顔料の分散性を高める役割をになっている。ポリマー中に占める割合は 5 ~ 5 0 モル % が好ましく、特に 1 0 ~ 4 0 モル % が好ましい。5 モル % 未満では、顔料の分散性が十分ではなく、カラーフィルター膜の表面平滑性および光透過性がそれぞれ低下し、クロム膜から剥離し易い。5 0 モル % を越えると、膜がもろくなり、ガラス基板から剥離し易くなる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 8

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 1 8】 赤色顔料インキ

ポリマー	1 7 g
2,6-ジ (4-アジドベンザル) -4メチルシクロヘキサノン	0. 5 g
Cromophial Red A3B (チバガイギー社、商品名)	5 g
Seikafast Yellow 2700 (大日精化社、商品名)	0. 5 g
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	6 0 m l
1-メトキシ-2-プロパノール	3 0 m l
N-メチル-2-ピロリドン	1 0 m l
緑色インキ	
ポリマー	1 7 g
4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ビス (ヒドロキシプロピルスルホンアミド)	0. 8 g
Cyanine Green S537-2y (大日精化社、商品名)	6 g
Seikafast Yellow 2700 (大日精化社、商品名)	6 g
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	6 0 m l

1-メトキシ-2-プロパノール	3 0 m l
N-メチル-2-ピロリドン	1 0 m l
青色インキ	
ポリマー	1 7 g
4-4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ビス (ヒドロキシ プロピルスルホンアミド)	0 . 8 g
Chromofine Blue 4920 (大日精化社、商品名)	5 g
Chromofine Violet RE (大日精化社、商品名)	0 . 4 g
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	6 0 m l
1-メトキシ-2-プロパノール	3 0 m l
N-メチル-2-ピロリドン	1 0 m l
黒色顔料インキ	
ポリマー	1 7 g
2,6-ジ (4-アジドベンザル) -4メチルシクロヘキサノン	0 . 5 g
Denka Black (電気化学社、商品名)	6 g
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	6 0 m l
1-メトキシ-2-プロパノール	3 0 m l
N-メチル-2-ピロリドン	1 0 m l

## 【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 2

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 2 2】 比較例 9

メタクリル酸メチル-メタクリル酸コポリマー (重量比 7 : 3) 1 . 0 g, トリメチロールプロパントリアクリレート 0 . 3 g, 2,4,6-トリス (トリクロロメチル) トリアジン 0 . 0 1 2 g, メチルセロソルブ 9 m l, N-メチル-2-ピロリドン 1 m l を混合、溶解し、光硬化性樹脂組成物とした。これに実施例 1 で用いた顔料を混合し、赤、緑、青三色のカラーフィルター用インキを調整

した。このカラーフィルター用インキをガラス基板上に 9 0 0 r p m で回転塗布し、8 5 ° C で 1 0 分間加熱後、露光現像し、飽和膜厚時の露光量 (感度) を測定した。表 1 に結果を示した。更に実施例 1 と同様の剥離試験も行った。

## 【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 3

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 2 3】

【表 1】

		組 成 比				顔料分散性	感度 ( ( m j / c m <sup>2</sup> ) )	接 着 性	
		a	b	c	d			ガラス	クロム
実 施 例	1	0 . 2	0 . 1	0 . 5	0 . 2	良 好	1 0 0	良 好	良 好
	2	0 . 3	0 . 2	0 . 4	0 . 1	〃	2 0 0	〃	〃
	3	0 . 3	0 . 2	0 . 3	0 . 2	〃	2 0 0	〃	〃
	4	0 . 2	0 . 1	0 . 4 5	0 . 2 5	〃	8 0	〃	〃
比 較 例	1	0 . 0 5	0 . 1	0 . 5	0 . 3	〃	現像出来ず	〃	〃
	2	0 . 2	0 . 4	0 . 2	0 . 2	不 良	1 5 0	〃	〃
	3	0	0 . 3	0 . 5	0 . 2	良 好	現像出来ず	〃	〃
	4	0 . 3	0	0 . 5	0 . 2	〃	1 0 0	不 良	〃
	5	0 . 2 5	0 . 4 5	0	0 . 3	不 良	8 0	良 好	不 良
	6	0 . 3	0 . 2	0 . 5	0	良 好	4 5 0	〃	良 好
	7	0 . 2	0 . 3	0 . 1	0 . 4	不 良	現像出来ず	〃	〃
	8	0 . 1 5	0 . 0 5	0 . 6	0 . 2	良 好	1 0 0	やや悪い	〃
	9					〃	6 0 0	良 好	〃

## 【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 4

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0 0 2 4】 実施例 5

実施例 1 で得たポリマーを用いて次の感光性組成物を調整した。

ポリマー	1 7 g
4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ビス[N-(3-オキサ-	
-7ヒドロキシヘプチル) スルホンアミド]	1 . 0 g
ジエチレングリコールモノエーテル	<u>6 0 m l</u>
1-メトキシ-2-プロパノール	<u>3 0 m l</u>
N-メチル-2-ピロリドン	1 0 m l

顔料を添加せずに実施例 1 と同様の条件でパターンを形成した後、2 0 0℃1 0 分間熱処理した。膜厚は 1 . 2

μ mであった。更に 2 2 0℃1 時間熱処理して、4 0 0 nm～8 0 0 nmのスペクトルを測定した。